

А.Ю. Гриневич, В.С. Смородинов, Н.М. Оскорбин

Математическое моделирование химического равновесия реакции образования ацетала $A + 2B \leftrightarrow C + D$ в двухкомпонентных системах бензальдегид – *n*-бутанол и бензальдегид – *n*-пентанол

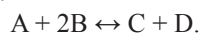
A.Yu. Grinevich, N.V.S. Smorodinov, N.M. Oskorbin

Mathematical Modeling of a Chemical Equilibrium in the Reaction of Formation of Acetals $A + 2B \leftrightarrow C + D$ in Binary Systems Benzaldehyde - *n*-Butanol and Benzaldehyde - *n*-Pentanol

Уравнения концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем, разделенные авторами на две группы, использованы для описания химического равновесия реакции образования ацеталей. Установлена особенность выражения состава таких систем. Экспериментально методом газожидкостной хроматографии изучено равновесие реакции образования ацетала в двух системах. Предложены уравнения выхода реакции, логарифма эмпирической константы равновесия и степени превращения компонентов в равновесной смеси при различии их стехиометрических коэффициентов. Проведены расчеты постоянных параметров математических моделей по экспериментальным данным.

Ключевые слова: двойная жидкая система, образование ацеталей, химическое равновесие, константа равновесия, газожидкостная хроматография, выход реакции.

Реакция образования ацеталей отличается от других реакций обменного взаимодействия по стехиометрии и проходит с уменьшением числа молекул (реакции типа II):



Эта особенность стехиометрии должна учитываться при построении математической модели химического равновесия. Для реакции простого типа (I) $A + B \leftrightarrow C + D$ математическое моделирование химического равновесия изложено в предыдущем сообщении (см. данное издание).

Впервые экспериментальные данные по химическому равновесию реакций образования ацеталей в двухкомпонентных жидких системах А – В получены Ю.А. Фиалковым и Г.Н. Фенерли [2, с. 973]. Были изучены системы бензальдегид (1, А) – изоамиловый спирт (2, В) и масляный альдегид – этиловый спирт. При анализе состава равновесных смесей использова-

The equations of concentration dependence of the binary systems' equilibrium properties divided by the authors into two groups are used to describe chemical equilibrium of the acetals formation reaction. The work determines the peculiarity to describe composition of such systems. Experimentally method of gas-liquid chromatography studies balance of reaction of acetal formation in two systems. The equations of specific output, a logarithm of an empirical equilibrium constant and degree of metamorphosis of components in an equilibrium admixture are offered at distinction of their stoichiometrical coefficient. Calculations of constant parameters of mathematical models under experimental data are carried out.

Key words: double liquid system, acetals formation, chemical equilibrium, constant of equilibrium, gas-liquid chromatography, output of reaction.

но количественное определение карбонильной группы при помощи гидросиламина. Было установлено наличие минимума эмпирической константы равновесия вблизи смесей А – В стехиометрического состава.

Целью данной работы явилось экспериментальное изучение химического равновесия реакции образования ацеталей в системах бензальдегид – *n*-бутанол и бензальдегид – *n*-пентанол методом газожидкостной хроматографии, построение математических моделей концентрационной зависимости выхода реакции N , константы равновесия K_N и степеней равновесного превращения компонентов ξ_2 и ξ_1 .

Искомые математические модели химического равновесия должны удовлетворять следующим требованиям, сформулированным на основе общих положений [3, с. 7].

1. Сам способ построения математической модели должен быть применим к реакциям различной сте-

хиометрии. Для этого они сводятся к реакции самой простой стехиометрии (типа I).

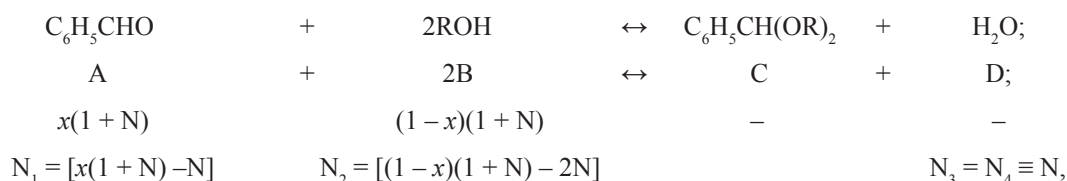
2. Способ выражения состава систем, как и численные значения стандартных термодинамических функций реакции ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0 , не должен зависеть от степени полноты протекания реакции ξ .

3. Модель должна быть применимой для описания и аналитической экстраполяции экспериментальных данных в области предельно разбавленных растворов, не доступных для количественного анализа.

4. Модель должна выявлять и устранять возможные противоречия в используемых данных и известных соотношениях с помощью некоторых правил соглашения, не считая их избыточными.

Первому требованию для реакции типа $A + \nu B \leftrightarrow C + D$ удовлетворяет допущение, при котором ν молекул компонента В рассматриваются как одна частица. При этом вместо мольной доли x_1 компонента вычисляется его эквивалентная доля

$$X_1 = \frac{(x_1/\nu_1)}{\sum_{i=1}^2 (x_i/\nu_i)} = \frac{\nu x}{[1 + (\nu - 1)x]} \equiv X.$$



где N_i – равновесный состав, мольные доли; N – выход реакции, мольная доля продукта реакции С или D.

Эмпирическая константа равновесия имеет вид

$$K_N = (N_3 N_4) / (N_1 N_2^2) = K_a / \Pi \gamma = f(\Delta_1), \quad (1)$$

где K_a – термодинамическая константа равновесия, выражаемая через активности компонентов; $\Pi \gamma$ – произведение рациональных коэффициентов активности γ_p , которое записывается по аналогии с K_N .

С учетом известной формулы для функции Гиббса реакции $\Delta G = RT \ln K_N$ можно полагать $\ln K_N = f(\Delta_1)$ с последующим применением степенного ряда Тейлора. Основными параметрами этой зависимости являются

$$\ln K_A = \lim_{\substack{\Delta_1 \rightarrow 1 \\ x_1 \rightarrow 1}} \ln K_N, \quad \ln K_B = \lim_{\substack{\Delta_1 \rightarrow -1 \\ x_1 \rightarrow 0}} \ln K_N,$$

$$\ln K_S = \lim_{\substack{\Delta_1 \rightarrow 0 \\ x_1 \rightarrow 0,5}} \ln K_N,$$

где K_A , K_B – предельные константы равновесия; K_S – константа равновесия для смеси стехиометрического состава, которая рассматривается как независимый компонент S.

Как показано В.С. Смородиновым [4, с. 2072], величина степени равновесного превращения компонента ξ_j зависит от стехиометрического коэффициента

Очевидно, при $\nu = 1$ получим $X_1 \equiv x_1$; при $\nu = 2$ имеем $X_1 = 2x_1 / (1 + x_1)$.

Второму требованию удовлетворяет выражение состава смеси через разности

$$\Delta_1 = X_1 - X_2 = X_1 - (1 - X_1) = 2X_1 - 1 \neq f(\xi),$$

не зависящие от степени полноты протекания реакции ξ .

Отметим, что разности $(x_1 - x_2)$ используются при описании избыточных термодинамических функций растворов с помощью уравнения Редлиха – Кистера. Аналогично для системы химически взаимодействующих компонентов С – D избыток компонента С составляет

$$\Delta_3 = X_3 - X_4 \neq f(\xi).$$

Третьему требованию к модели для аналитической интерполяции и экстраполяции опытных данных при отсутствии дополнительной информации о пределах удовлетворяет применение степенного ряда Тейлора для функций $K_N = f(\Delta_1)$ и $\xi_2 = f(\Delta_1)$ при $\nu_2 = 2$.

С учетом уменьшения числа молекул в реакции типа II состав исходных и равновесных смесей (в молях) записывается следующим образом:

ν_i этого компонента. Для реакции образования ацетала в системе А – В степени превращения компонентов запишутся

$$\text{при } \nu_1 = 1 \quad \xi_1 = \frac{N}{x(1 + N)}; \quad (2)$$

$$\text{при } \nu_2 = 2 \quad \xi_2 = \frac{2N}{(1 - x)(1 + N)}. \quad (3)$$

Предельная степень превращения i -го компонента при $\nu_i = 1$ и $X_i \rightarrow 0$ равна $\xi_i^0 = 1$.

Из совместного математического анализа пределов K_N и ξ_2 получим [4, с. 2072]:

$$\lim \xi_2 = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{K_A}\right)^{1/2}\right]} \equiv \xi_2^0. \quad (4)$$

Это соотношение может быть использовано для согласования моделей для $\ln K_N$ и ξ_2 .

Далее проведен анализ и выбор математических моделей для описания концентрационной зависимости равновесных свойств N , $\ln K_N$, ξ_1 и ξ_2 исследуемых реакций образования ацеталей.

Выход реакции $A + 2B \leftrightarrow C + D$:

$$N = X(1 - X) \sum_{m=0}^m A_m (2X - 1)^m. \quad (5)$$

Степень равновесного превращения компонента В при $v_2 = 2$:

$$N = X(1-X) \sum_{m=0}^m A_m (2X-1)^m. \quad (6)$$

Степень равновесного превращения компонента А при $v_1 = 1$:

$$\xi_1 = (1-X_1) + X_1(1-X_1) \sum_{m=0}^m A_m (2X-1)^m. \quad (7)$$

Логарифм эмпирической константы равновесия:

$$\ln K_N = A_0 + \sum_{m=1}^m A_m (2X-1)^m. \quad (8)$$

Отметим, что в приведенных формулах коэффициенты A_m относятся к различным свойствам и, значит, различаются для этих свойств, как и коэффициенты A_0 , которые обычно известны для смесей стехиометрического состава.

В данной работе при использовании газожидкостной хроматографии выбран метод стандартной добавки. В качестве катализатора добавляли одну каплю концентрированной соляной кислоты. Смеси запаивались в ампулах, а затем спустя не менее трех суток на хроматографе «Модель 3700» проводился анализ.

Концентрация определяемого компонента в равновесной смеси (бензальдегида) выражается формулой

$$g_1 = \frac{w_g}{w_n} 100 \left/ \left(\frac{w'_x w_{cp}}{w_x w'_{cp}} - 1 \right) \right., \text{ масс. \%},$$

где w_x , w'_x – параметры пиков определяемого компонента на первой (смесь) и на второй (смесь + добавка) хроматограммах соответственно; w_{cp} , w'_{cp} – параметры пиков компонента сравнения на первой и второй хроматограммах соответственно; w_g , w_n – массы добавки и пробы, взятой до прибавления добавки.

Расчет исходных составов смесей объемно-массовым способом проводился при заданных значениях X_1 (через 0,05); массу смеси принимаем равной 10 г. Состав смеси в мольных долях $x_1 = X_1/(2-X_1)$. Затем рассчитывали навески и объемы жидкостей.

По фактическим навескам снова вычисляли значения x_1 и X_1 и определяли число моль жидкостей на 100 г исходной смеси

$$n_1^0 = \frac{100}{M^0} x \quad \text{и} \quad n_2^0 = \frac{100}{M^0} (1-x)$$

где $M^0 = \sum_{i=1}^2 x_i M_i$.

По результатам анализа равновесных смесей имеем:

$$n_1 = g_1 / M_1, \text{ моль},$$

где M_1 – молекулярная масса бензальдегида.

Затем вычисляли выход реакции

$$N_3 = N_4 \equiv N = \frac{n_1^0 - n_1}{n_2^0 + n_1}.$$

Выражения для N_1 и N_2 через N были приведены ранее под уравнением реакции.

Аналитический и равновесный составы для двух изученных в работе систем при 25 °С, выход реакции N и эмпирические константы равновесия K_N приведены в таблицах 1 и 2. По этим данным вычислены степени равновесного превращения компонентов ξ_1 и ξ_2 по формулам (2) и (3). Для исследуемых уравнений (5–8) с помощью метода наименьших квадратов определено необходимое число постоянных коэффициентов A_m и их численные значения. Все расчетные параметры моделей для двух изученных систем, а также из двух систем из статьи Ю.Я. Фиалкова и Г.Н. Фенерли [2, с. 973] приведены в таблице 3. Оценка качества математических моделей (ошибка, %) проведена по методике, изложенной нами выше.

В литературе отсутствует расчет термодинамических констант равновесия K_a реакций образования ацеталей, но он может быть приближенно проведен на основе формулы (1), полагая

$$P\gamma = (\gamma_3 \gamma_4) / (\gamma_1 \gamma_2^2). \quad (9)$$

По результатам данной работы определены предельные константы равновесия в спиртах K_B , а предельные коэффициенты активности в спиртах $\gamma_{i,B}^\infty$ вычислены по методу Пьеротти [5, с. 300, 304] с помощью эмпирических корреляционных соотношений для различных гомологических рядов растворенных веществ и растворителей

$$K_a = K_B \cdot P\gamma_{i,B}^\infty. \quad (10)$$

(к сожалению, расчетные уравнения для ацеталей в спиртах приводятся только для температуры 60 °С).

По аналогии с уравнением (10) для K_B можно приближенно оценить предельные константы равновесия в воде K_D , которые также неизвестны

$$K_D = K_a / P\gamma_{i,D}^\infty. \quad (11)$$

Расчетные значения $P\gamma$, K_B , K_a и K_D приведены в таблице 3. Анализ результатов расчетов показал, что системы 1–2 и системы 3–4 различаются по методу анализа, числу экспериментальных данных, что привело к разному числу постоянных коэффициентов A_m и различию приведенных ошибок.

Таблица 1

Эмпирические константы равновесия реакции образования ацетала
в системе бензальдегид (1) – н-бутанол (2) при 25 °С

№ п/п	Исходный состав		Равновесный состав		$K_{N, \text{эксп}}$
	мольная доля x_1	X_1	g_1 , масс. %	N	
1	0,0276	0,0537	1,3	0,0187	0,0371
2	0,0625	0,1176	4,4	0,0320	0,0366
3	0,0831	0,1534	6,6	0,0370	0,0362
4	0,1137	0,2042	9,9	0,0431	0,0350
5	0,1460	0,2548	13,5	0,0483	0,0349
6	0,1787	0,3035	17,2	0,0515	0,0333
7	0,2142	0,3528	21,4	0,0537	0,0323
8	0,2537	0,4047	26,0	0,0555	0,0317
9	0,2947	0,4552	30,7	0,0565	0,0313
10	0,3369	0,5040	35,4	0,568	0,0313
11	0,3865	0,5575	40,9	0,0564	0,0315
12	0,4300	0,6014	45,6	0,0552	0,0317
13	0,4850	0,6532	51,5	0,0529	0,0321
14	0,5447	0,7053	57,7	0,0495	0,0327
15	0,6040	0,7531	63,7	0,0453	0,0335
16	0,6714	0,8034	70,3	0,0395	0,0343
17	0,7449	0,8538	77,3	0,0322	0,0356
18	0,8253	0,9043	84,7	0,0232	0,0374
19	0,9003	0,9475	91,4	0,0140	0,0388

Таблица 2

Эмпирические константы равновесия реакции образования ацетала
в системе бензальдегид (1) – н-пентанол (2) при 25 °С

№ п/п	Исходный состав		Равновесный состав		$K_{N, \text{эксп}}$
	мольная доля x_1	X_1	g_1 , масс. %	N	
1	0,0218	0,0427	0,3	0,0200	0,130
2	0,0545	0,1034	1,6	0,0430	0,125
3	0,0844	0,1557	3,8	0,0550	0,121
4	0,1140	0,2047	6,3	0,0641	0,108
5	0,1446	0,2527	9,2	0,0709	0,100
6	0,1794	0,3042	12,6	0,0761	0,093
7	0,2163	0,3557	16,5	0,0796	0,087
8	0,2535	0,4045	20,3	0,0826	0,086
9	0,2964	0,4573	25,0	0,0830	0,082
10	0,3389	0,5062	29,3	0,0850	0,085
11	0,3846	0,5555	34,3	0,0839	0,085
12	0,4331	0,6044	39,4	0,0835	0,090
13	0,4889	0,6567	45,3	0,0815	0,098
14	0,5438	0,7045	51,0	0,0791	0,109
15	0,6033	0,7526	57,3	0,0743	0,122
16	0,6669	0,8002	63,9	0,0681	0,139
17	0,7441	0,8533	72,0	0,0580	0,162
18	0,8228	0,9028	80,4	0,0447	0,188
19	0,9079	0,9517	89,7	0,0259	0,215

Таблица 3

Постоянные параметры математической модели химического равновесия реакции образования ацеталей в двухкомпонентных системах (1: бензальдегид (1, А) – н-бутанол (2, В); 2: бензальдегид – н-пентанол; 3: бензальдегид – изоамиловый спирт; 4: масляный альдегид – этиловый спирт)

Система	Свойство	Число данных	Уравнения	Постоянные коэффициенты					Пределы при		Ошибка, %
				A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$x_1 \rightarrow 0$	$x_1 \rightarrow 1$	
1	N	19	5	0,228	0,002	0,067	-0,053	0,058	0	0	0,40
	ξ_2		6	0,161	0,100	0,015	0,043	-0,029	0	0,29	0,79
	ξ_1		7	-1,367	0,970	-0,518	1,684	-1,878	1	0	0,72
	$\ln K_N$		8	-3,464	-0,049	0,349	0,087	-0,137	-3,290	-3,214	0,23
2	N	19	5	0,337	0,016	0,185	0,020	0,065	0	0	0,40
	ξ_2		6	0,233	0,170	0,084	0,078	-0,069	0	0,496	0,26
	ξ_1		7	-1,057	0,873	-0,539	-0,268	0,810	1	0	0,48
	$\ln K_N$		8	-2,490	0,136	1,302	0,171	-0,539	-2,066	-1,420	0,55
3	N	10	5	0,298	-0,018	0,192			0	0	0,75
	ξ_2		6	0,208	0,132	0,031	0,107		0	0,478	0,79
	ξ_1		7	-1,166	0,840	-0,314	0,136		1	0	0,25
	$\ln K_N$		8	-2,805	-0,131	1,293			-2,26	-1,643	1,98
4	N	10	5	0,883	0,057	-0,216			0	0	1,29
	ξ_2		6	0,543	0,382	-0,162			0	0,780	1,14
	ξ_1		7	0,173	-0,842	0,512			1	0	0,48
	$\ln K_N$		8	0,669	0,084	0,391			0,976	1,144	1,53

Таблица 4

Сравнительные расчеты с помощью формулы $K_a = K_i \Pi \gamma_i^\infty$; $K_i \equiv K_B, K_D$

Система	K_A	K_B	K_S	$\Pi \gamma_{i,B}^\infty$	K_a	$\Pi \gamma_{i,D}^\infty$	K_D
1	0,040	0,037	0,031	1,762	0,065	1,789	0,037
2	0,242	0,127	0,083	1,611	0,204	0,662	0,309
3	0,193	0,251	0,061	1,611	0,404	0,622	0,522
4	3,139	2,654	1,953	3,027	8,033	0,776	11,49

Примечание: предельные коэффициенты активности γ^∞ вычислены по методике Пьеротти [5, с. 300, 304] для 60 °С.

Библиографический список

1. Гриневич А.Ю., Смородинов В.С., Оскорбин Н.М. Математические модели концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем: интерполяция и экстраполяция // Известия Алтайского университета. – 2011. – № 3/2 (предыдущее сообщение).
2. Фиалков Ю.Я., Фенерли Г.Н. Физико-химический анализ двойных жидких систем с обменным взаимодействием. Образование ацеталей // Журнал общей химии. – 1966. – Т. 36. – №6.
3. Мак-Лоун Р.Р. Математическое моделирование. – М., 1979.
4. Смородинов В.С. Влияние стехиометрии химических реакций на предельную степень превращения реагента в двойных системах // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 73. – №11.
5. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей : справочное пособие. – Л., 1982.